

Verwendung von Eisen(II)-chlorid-Abfall-loesungen zur Herstellung von ferromagnetischen Ferriten

Publication number: DE1202206
Publication date: 1965-09-30
Inventor: MOSER DR ERICH; ZIMMERMANN DR KLAUS
Applicant: SIEMENS AG
Classification:
- international: C01G49/06; C01G49/02;
- European: C01G49/06
Application number: DE1962S081766 19620928
Priority number(s): DE1962S081766 19620928

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE1202206

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



AUSLEGESCHRIFT

1 202 206

Deutsche Kl.: 80 b - 8/09

Nummer: 1 202 206
 Aktenzeichen: S 81766 VI b/80 b
Anmeldetag: 28. September 1962
Auslegetag: 30. September 1965

1

Ferromagnetische Ferrite werden insbesondere in der Hochfrequenztechnik als Kerne für elektrische Spulen, Übertrager, Schaltelemente od. dgl. verwendet. Derartige ferromagnetische Ferrite werden aus den Oxyden bzw. Karbonaten oder anderen geeigneten Verbindungen ferritbildender Metalle, wie Eisen, Mangan, Zink, Nickel u. dgl., aufgebaut. Die geeigneten Metallverbindungen werden mit Fe_2O_3 gemischt, gegebenenfalls zu Kernformen gepreßt und anschließend gesintert. Diese Sinterung erfolgt bei 10 Temperaturen zwischen etwa 1100 und 1400°C. Hierbei vermag sich die Mischung zur Ferritstruktur in einem Spinellgitter aufzubauen.

Zur guten Durchsinterung der Pulvermischung und damit zur Erreichung günstiger magnetischer Werte 15 der ferromagnetischen Ferrite ist es erwünscht, reaktionsfreudiges Eisenoxyd (Fe_2O_3) zu verwenden. Reaktionsfreudige Eisenoxyde sind allerdings relativ teuer, so daß die Herstellungskosten von aus diesen Eisenoxyden gefertigten Ferriten verhältnismäßig hoch liegen. Aus diesem Grund wurde bereits vorgeschlagen, reaktionsträge Eisenoxyde, die im allgemeinen billiger herzustellen sind, mit geeigneten Mitteln, z. B. Vanadiumpentoxyd, zu mischen und zu sintern. Das Vanadiumpentoxyd verbessert dabei 25 trotz der reaktionsträgen Eisenoxyde die Sinterfähigkeit und damit die magnetischen Werte der derart hergestellten Ferrite.

Darüber hinaus ist es bekannt, Eisenpulver aus Eisenerzen über Eisen(II)-chlorid und Eisensulfat 30 als Zwischenprodukte zu gewinnen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ferromagnetische Ferrite mit guten magnetischen Eigenschaften aus billigen, an und für sich ungeeigneten Ausgangsprodukten herzustellen.

Erfindungsgemäß wird das für die Ferritbildung verwendete Eisenoxyd (Fe_2O_3) durch Umsetzen von Eisen(II)-chlorid-Abfallösungen in Schwefelsäure und Zersetzen des Eisensulfats bei etwa 650 bis 700°C in Luft hergestellt. Es können z. B. die sehr billigen $FeCl_2$ -Abfallösungen verwendet werden, die in großtechnischen Anlagen, z. B. beim Beizen von Walzstahl, anfallen. Die Verwendung von Eisen(II)-chlorid als Ausgangsprodukt für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die Verwertung derartiger Eisen(II)-chlorid-Abfallösungen zur Herstellung von Salzsäure in sogenannten Salzsäure-Rückgewinnungsanlagen ist bereits bekannt. Das dabei anfallende Fe_2O_3 ist allerdings außerordentlich reaktionsträge und kann zur Herstellung von ferromagnetischen Ferriten mit guten Eigenschaften ohne besondere zusätzliche, die

Verwendung von Eisen(II)-chlorid-Abfalllösungen zur Herstellung von ferromagnetischen Ferriten

Anmelder:
 Siemens & Halske Aktiengesellschaft,
 Berlin und München,
 München 2, Wittelsbacherplatz 2

Als Erfinder benannt:
 Dr. Erich Moser, München;
 Dr. Klaus Zimmermann, Duisburg-Duissern --

2

Ferritbildung fördernde Mittel nicht eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung des Eisen(II)-chlorids mit Schwefelsäure fällt ein Eisensulfat an, das sich nach dem Zersetzen zu Eisenoxyd (Fe_2O_3) in überraschender Weise außerordentlich reaktionsfreudig verhält. Die Anwendung eines derartigen Eisenoxys für die Herstellung von ferromagnetischen Ferriten ist deshalb sehr vorteilhaft. Die Herstellungskosten können durch das erfindungsgemäße Verfahren reduziert und die magnetischen Werte der Ferrite verbessert werden.

In weiterer Ausbildung der Erfindung wird vorgeschlagen, neben Eisen(II)-chlorid-Lösung noch ein oder mehrere andere lösliche Salze an der Ferritbildung beteiligter Metalle in Schwefelsäure umzusetzen. Diese Metallsalze werden mit dem Eisen(II)-sulfat als Mischkristall abgeschieden, so daß nach dem Zersetzen das Eisenoxyd bereits mit gewünschten Anteilen ferritbildender Oxydkomponente vermischt ist.

Die Zugabe von einigen Anteilen metallischen 40 Eisens, z. B. Eisenpulver, oder anderer Metalle zu der Eisen(II)-salz-Lösung kann ebenfalls vorgenommen werden. Eisen(III)-salz-Lösungen werden zweckmäßigerweise vor dem Umsetzen mit Schwefelsäure durch geeignete Reduktionsmittel, z. B. metallisches Eisen, zu Eisen(II)-salz-Lösungen reduziert und wie diese behandelt.

Beispiel

Zu 1 l $FeCl_2$ -Lösung mit etwa 50 bis 200 g Fe im Liter wird 0,25 l konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren zugegeben. Die Zugabe erfolgt bei einer Temperatur von etwa 60 bis 80°C. Die Dichte der

Schwefelsäure soll über 1,24 liegen. Unter Freiwerden von HCl scheidet sich kristallines Eisen(II)-sulfat aus, das nach Entfernen der Lösungsreste bei 650 bis 700°C unter Luftzufuhr in rotes Eisenoxyd umgewandelt wird.

Im folgenden sind die Unterschiede angegeben, die bei einem Mangan-Zink-Ferrit unter Verwendung des erfundungsgemäß hergestellten reaktionsfreudigen Eisenoxyds und eines direkt aus Eisenchlorid gewonnenen reaktionsträgen Eisenoxyds auftreten. Die Eisenoxyde werden mit Zinkoxyd (ZnO) und Manganoxyd (Mn_3O_4) in kleinen Stahlgefäßen, die bis zur Hälfte mit kleinen Stahlkugeln gefüllt sind, auf der Schwingmühle 6 Stunden naß gemahlen, bei 200°C getrocknet, gesiebt und mit Polyvinylalkohollösung als Bindemittel zu Ringkernen mit einem Durchmesser von 23 mm bei einem Druck von 1 t/cm² verpreßt. Die Preßlinge werden bei 1280°C 3 Stunden in Luft und 8 Stunden in Stickstoff gesintert und danach in reinem Stickstoff langsam abgekühlt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit liegt im Mittel bei 120°C/h. Die Zusammensetzung der gesinterten Ringkerne beträgt 52,4 Molprozent Fe_2O_3 , 22,2 Molprozent ZnO und 25,4 Molprozent MnO.

Bei Verwendung von aus Eisenchlorid direkt gewonnenem reaktionsträgem Eisenoxyd tritt ein Schrumpf von 9% auf. Die Anfangspermeabilität beträgt $\mu_a = 700$, und der bezogene Hysteresebeiwert bei 20 kHz beträgt $h/\mu_a^2 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/kA}$.

Bei Verwendung des erfundungsgemäß hergestellten, reaktionsfreudigen Eisenoxyds tritt ein Schrumpf von 18% auf. Die Anfangspermeabilität beträgt $\mu_a = 5500$, und der bezogene Hysteresebeiwert bei 20 kHz beträgt $h/\mu_a^2 = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm/kA}$.

Wird das reaktionsträge Eisenoxyd in bereits vor geschlagener Weise mit einem Zusatz von 0,4 Gewichtsprozent V_2O_5 zu dem gesamten ferritbildenden Gemisch ähnlicher Zusammensetzung versehen, dann tritt eine Anfangspermeabilität von $\mu_a = 2500$ und ein bezogener Hysteresebeiwert von $h/\mu_a^2 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm/40 kA}$ bei 20 kHz auf.

Aus den angegebenen Beispielen geht hervor, daß das erfundungsgemäße Verfahren zu Ferriten mit außerordentlich guten magnetischen Eigenschaften

führt, wobei billige Ausgangsprodukte verwendet werden.

In der Zeichnung ist als Beispiel der Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Eine Eisenchloridlösung wird in einem Reaktionsgefäß 1 bei 60 bis 80°C mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dabei wird Salzsäure frei. Das Eisensulfat wird bei 650 bis 700°C in einem Ofen 2 unter Luftzufuhr zersetzt. Das dabei entstehende Schwefeltrioxyd wird dem Reaktionsgefäß 1 wieder zugeführt. Das Eisensulfat bildet beim Zersetzen reaktionsfreudiges Eisenoxyd (Fe_2O_3). Dieses wird mit Zinkoxyd und Manganoxyd in einer Mahlvorrichtung 3 gemischt und gemahlen. Dieses Pulver wird anschließend in einer Preßvorrichtung 4 zu Ringkernen gepreßt. Die Ringkerne 5 werden bei 1280°C zu Ferritkernen gesintert. Dabei tritt der oben angegebene Schrumpf auf, der daher beim Pressen dieser Kerne berücksichtigt werden muß.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Eisen(II)-chlorid-Abfallösungen, die z. B. beim Beizen von Walzstahl anfallen, zur Gewinnung von reaktionsfreudigem, als Ausgangsprodukt für die Herstellung von ferromagnetischen Ferriten bestimmtem Fe(III)-oxyd durch Umsetzen der Abfallösungen mit Schwefelsäure und Zersetzen des dabei entstandenen Eisensulfats bei etwa 650 bis 700°C.

2. Verwendung von einem oder mehreren anderen löslichen Salzen für die Ferritbildung bestimmter Metalle neben den Eisen(II)-chlorid-Abfallösungen nach Anspruch 1.

3. Verwendung von metallischem Eisen und/oder anderen für die Ferritbildung bestimmten Metallen neben den Eisen(II)-chlorid-Abfallösungen nach Anspruch 1 oder 2.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschriften Nr. 972 260, 1 024 642, 1 053 343, 1 053 344, 1 060 311, 1 089 564.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

